

SÉRIE A, N° 1466

N° D'ORDRE :

2332

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marcel CHATELET

Ancien élève de l'Ecole normale supérieure

Agrégé de l'Université

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉTAT DE L'IODE DANS QUELQUES SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 mars 1934 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN... *Président.*

AIMÉ COTTON..... } *Examineurs.*

PAUL JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1466

N° D'ORDRE :

2332

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marcel CHATELET

Ancien élève de l'Ecole normale supérieure

Agrégé de l'Université

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉTAT DE L'IODE DANS QUELQUES SOLVANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1934 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN... *Président.*

AIMÉ COTTON.....
PAUL JOB } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET..... T Électrotechnique générale. G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M^{me} P. CURIE... T Physique générale. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathém. L. MARCHIS..... T Aviation. Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. E. VESSIOT..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations. A. COTTON..... T Physique. J. DRACH..... T Analyse supérieure. Charles FABRY... T Physique. Charles PÉREZ... T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. É. BLAISE..... T Chimie organique. R. LESPIEAU..... T Théories chimiques. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. P.-A. DANGEARD.. T Botanique. V. AUGER..... T Chimie appliquée. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL.... T Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanique analytique. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.	Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste. G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Physique. A. DEBIERNE..... Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique (P. C. N.). L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. N.). M. JAVILLIER.... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY.... Zoologie. H. MOUTON..... Chimie physique. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON... T Astronomie. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTEENIER..... Physique (P. C. N.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. N.). COMBES..... Sciences natur. (P. C. N.). GARNIER..... Mécanique rationnelle. PÉRÉS..... Mécanique des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. N.). G. RIBAUD..... T Hautes températures.
---	---

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON MAITRE

Monsieur le Professeur GEORGES URBAIN

Hommage de profonde reconnaissance.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET..... T Électrotechnique générale. G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M^{me} P. CURIE..... T Physique générale. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathém. L. MARCHIS..... T Aviation. Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. E. VESSIOT..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations. A. COTTON..... T Physique. J. DRACH..... T Analyse supérieure. Charles FABRY.... T Physique. Charles PÉREZ.... T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. É. BLAISE..... T Chimie organique. R. LESPIEAU..... T Théories chimiques. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. P.-A. DANGEARD.. T Botanique. V. AUGER..... T Chimie appliquée. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL.... T Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSCQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanique analytique. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY.. Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.	Eugène BLOCH.... T Physique théorique et physique céleste. G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Physique. A. DEBIERNE..... Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique (P. C. N.). L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. N.). M. JAVILLIER..... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY.... Zoologie. H. MOUTON..... Chimie physique. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON.... T Astronomie. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTEENIER..... Physique (P. C. N.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. N.). COMBES..... Sciences natur. (P. C. N.). GARNIER..... Mécanique rationnelle. PÉRÈS..... Mécanique des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. N.). G. RIBAUD..... T Hautes températures.
--	--

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON MAITRE

Monsieur le Professeur GEORGES URBAIN

Hommage de profonde reconnaissance.

A MA FEMME

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le Professeur Georges Urbain, Membre de l'Institut. Je suis heureux de lui exprimer ici ma plus profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et pour les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition.

M. le Professeur Paul Job a bien voulu également s'intéresser à mon travail. Je le prie de trouver ici les remerciements les plus sincères pour l'appui que m'ont procuré ses conseils et la confiance dont il a bien voulu m'honorer.

RECHERCHES SUR L'ÉTAT DE L'IODE DANS QUELQUES SOLVANTS

Par MARCEL CHATELET

Ancien élève de l'Ecole normale supérieure. Agrégé de l'Université
Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

AVANT-PROPOS

L'étude des combinaisons qui se produisent par juxtaposition de molécules entières et que nous désignons aujourd'hui sous le nom de « combinaisons » ou « associations moléculaires » s'est considérablement développée depuis un siècle, mais à côté du grand nombre de ces corps qui ont été isolés, l'étude des propriétés physiques ou physico-chimiques de bien des milieux conduit à penser qu'il doit en exister qui, dans l'état actuel de nos connaissances, ne sont point isolables mais n'en sont pas moins responsables des propriétés des milieux dans lesquels ils prennent naissance. Parmi les phénomènes qui peuvent ainsi donner lieu à la formation de combinaisons moléculaires, se place en premier lieu le phénomène de dissolution pour lequel, dans bien des cas, on peut admettre, soit une polymérisation de la molécule dissoute, soit une combinaison de celle-ci avec les molécules du solvant. Il m'a paru intéressant d'étudier le cas où le corps dissous est une molécule assez simple donnant des phéno-

mènes d'association. C'est pourquoi j'ai choisi l'iode dont la molécule est, comme nous le verrons, très probablement diatomique en solution, et pour lequel les colorations variées de ses solutions ne laissent aucun doute sur la complexité du phénomène.

CHAPITRE PREMIER

Introduction et historique

L'iode se dissout facilement dans un grand nombre de corps organiques, sans les attaquer de façon sensible à la température ordinaire, tout au moins dans les premières heures de la préparation des solutions. La couleur de celles-ci semble, à première vue, ne dépendre que de la nature du solvant : violette dans le cas du tétrachlorure de carbone, au point qu'au simple aspect la solution ne se distingue pas d'une solution aqueuse de permanganate de potassium, elle tire sur le rouge dans le cas du chloroforme et devient franchement brune lorsque le solvant renferme dans sa molécule des atomes d'oxygène ou d'azote.

Quel est dans ces solutions l'état moléculaire de l'iode ? C'est là une question qui depuis longtemps a préoccupé les chercheurs. La première hypothèse émise à ce sujet fut simplement que l'atomicité de l'iode dépendait du solvant. Une telle hypothèse amena naturellement les chercheurs à appliquer aux solutions d'iode les méthodes cryométriques ou ébulliométriques. Les premiers résultats semblèrent confirmer l'hypothèse : l'iode aurait ainsi possédé la molécule I^2 dans les solutions violettes, I^+ dans les solutions brunes. Mais on s'aperçut que, dans la plupart des cas, les résultats bruts des méthodes cryométriques ou ébulliométriques étaient dépourvus de sens par suite de la formation de solutions solides d'une part et de la présence de vapeur d'iode dans les vapeurs du solvant d'autre part. Il fallut donc,

comme le montrèrent Beckmann, Nerust, Woenting, apporter des corrections aux résultats bruts des expériences. Par exemple dans le cas du benzène la méthode cryoscopique appliquée avec tous les perfectionnements que lui a apportés Beckmann donné pour la masse moléculaire de l'iode dissous un nombre voisin de 310 qui ne correspond pas à un nombre entier pour l'atomicité de l'iode. Mais, lors du début de cristallisation, il se dépose, non pas du benzène pur, mais à la fois de l'iode et du benzène. La correction apportée par Beckmann, d'après la concentration de l'iode dans les premiers cristaux, fait descendre la masse moléculaire nettement au-dessous de 254 (210-220) ce qui ne constitue pas un résultat de beaucoup supérieur au résultat brut.

Dans la plupart des cas, le résultat corrigé donne une valeur de la masse moléculaire un peu inférieure à celle correspondant à I². La raison s'en trouve probablement dans l'extrême difficulté que l'on éprouve à dessécher l'iode, et dans la rapidité considérable avec laquelle l'iode réabsorbe l'eau atmosphérique. Considérons en effet une expérience dans laquelle on a dissout, dans 100 g. d'un solvant, une masse m d'iode plus ou moins humide, contenant donc m_1 g. d'iode sec et m_2 g. d'eau, l'expérience donne un abaissement cryoscopique Δt . Si l'on néglige l'humidité de l'iode la masse moléculaire est donnée par la formule :

$$M = \frac{Km}{\Delta t},$$

où K est la constante cryoscopique du solvant. Si au contraire on tient compte de la présence de l'eau, et si nous admettons d'une part l'indépendance des deux effets et d'autre part l'atomicité 2 pour l'iode, nous avons :

$$\Delta t = K \left(\frac{m_1}{254} + \frac{m_2}{18} \right),$$

ce qui donne très sensiblement :

$$M = \frac{254}{\frac{m_1}{m} + 14 \frac{m_2}{m}},$$

ou comme :

$$m_1 + m_2 = m \quad M = \frac{254}{1 + 13 \frac{m_2}{m}},$$

si l'iode contient 1/100^e d'eau, on a donc :

$$M = \frac{254}{1,13} = 225.$$

Quoi qu'il en soit, les méthodes cryoscopiques et ébulliométriques suffisent à montrer qu'il faut abandonner l'hypothèse de la variation de l'atomicité de l'iode dans ses solutions et admettre que cet élément y conserve invariablement la forme I² qui est d'ailleurs celle de sa vapeur au-dessous de 300°. Dans ces conditions on fut conduit à chercher l'explication de l'existence de solutions diversement colorées en admettant qu'il pouvait exister des combinaisons de l'iode avec le solvant, ces combinaisons faisant partie de la classe des associations moléculaires et mettant en jeu des énergies de liaison trop faibles pour que dans la plupart des cas il soit possible de les isoler.

Dans ces conditions, les seules méthodes possibles pour l'étude de ces combinaisons sont les méthodes physico-chimiques dont deux seulement ont été appliquées à ce problème : méthode cryoscopique et méthode des spectres d'absorption. Les solutions violettes ou rouges ayant une absorption à maximum dans la même région que la vapeur diatomique d'iode, il était logique d'admettre que l'iode ne donnait pas d'association avec les solvants correspondants tandis qu'il en existait avec les solvants donnant des solutions brunes. Cette hypothèse se trouvait corroborée par le fait qu'il suffit d'introduire dans une solution violette d'assez

petites quantités d'un solvant oxygéné pour voir la couleur virer franchement au jaune.

L'étude cryoscopique de ces phénomènes nécessite quelques précautions spéciales. La méthode ordinaire ne peut en effet donner aucun résultat dans ce cas : dans un solvant donné l'abaissement cryoscopique ne dépend que du rapport du nombre de molécules dissoutes au nombre des molécules du solvant. Supposons par exemple que nous ayons 10 molécules d'un corps A dissoutes dans 1 000 molécules d'un corps B. Si on a affaire à une solution idéale sans association l'abaissement est :

$$\Delta t = \frac{K}{100}.$$

Si au contraire il existe une association AB nous n'avons plus que 990 molécules de solvant

$$\Delta t = \frac{K}{99}, \quad \frac{d(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{1}{100},$$

l'association correspond donc à une augmentation de l'abaissement cryoscopique mais cette variation est très faible. Non seulement elle est à la limite de la précision des observations dans ces mesures mais elle est aussi très probablement au delà de la précision des lois qui régissent le phénomène. Il faut donc aborder le problème sous un autre aspect. Supposons que nous possédions un solvant C sans action associative sur deux corps A et B. Supposons que, comme précédemment on dissolve 10 molécules de A dans 1 000 de C et, d'autre part 10 de B dans 1 000 de C. Les deux abaissements sont égaux à $K/100$.

Si maintenant nous dissolvons simultanément 10 molécules de A et 10 de B dans 1 000 de C, l'abaissement est $2K/100$, si A et B ne s'associent pas. Si au contraire l'association AB se forme complètement l'abaissement reste égal à $K/100$. S'il y a des équilibres, l'abaissement varie entre ces deux valeurs extrêmes.

Les expériences faites dans ce sens ont vérifié cette façon de voir : en prenant comme solvant C un corps donnant une solution violette, l'abaissement résultant est $2K/100$ si B donne également une solution rouge ou violette. Il reste voisin de $K/100$ si B contient de l'oxygène.

Remarquons immédiatement que pour intéressantes que soient ces expériences elles ne prouvent en aucune façon qu'il n'y ait pas d'associations entre l'iode et les solvants à solutions violettes. Il suffit en effet de supposer que l'association « iode » « solvant à solution violette » donne lieu à une réaction équilibrée tandis que l'association « iode » « solvant à solution brune » donne lieu à une réaction totale. Dans ces conditions si l'on considère, dans un grand excès d'un solvant C à solution violette, de l'iode et un autre solvant B à solution violette également, l'équilibre s'établit de telle façon qu'il ne pourra y avoir que des quantités très faibles de l'association BI^2 en raison du grand excès du solvant C donnant une association CI^2 . Si au contraire B est un solvant à solution brune, il réagira sur l'iode présent malgré la présence d'un excès de C puisque l'une des deux réactions ne donne pas lieu à un équilibre. Remarquons d'ailleurs qu'il n'est pas besoin qu'entre les deux réactions, iode solvant à solution violette et iode solvant à solution brune, la différence soit aussi nettement tranchée. Il suffit que dans l'hypothèse où les deux réactions sont équilibrées et régies par la loi d'action de masse il y ait à la même température une différence d'ordre de grandeur entre les constantes d'action de masse ; ce qui revient à dire que l'affinité « iode » « solvant à solution violette » doit être considérée comme négligeable devant l'affinité « iode » « solvant à solution brune ».

Un certain nombre de chercheurs ont à propos de la coloration brune de certaines solutions émis l'hypothèse que cette coloration était caractéristique de la présence d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène dans la molécule du solvant. La

propriété est si j'ose dire unilatérale. A la présence d'oxygène correspond toujours la coloration mais celle-ci peut apparaître avec des solvants qui ne contiennent pas d'oxygène dans leur molécule, c'est le cas en particulier pour la pyridine dont la chaîne contient un atome d'azote. D'ailleurs, parmi tous les solvants de l'iode, la pyridine présente un intérêt particulier en raison de la facilité avec laquelle elle permet d'isoler des combinaisons d'ailleurs peu stables contenant à la fois de l'iode et de la pyridine.

C'est en 1909 que Wœnting ⁽¹⁾ signale que les solutions pyridiques fournissaient un précipité quand on leur ajoutait une grande quantité d'eau. Il assigna au précipité la formule $I^2Py(I^2C^5H^5N)$ ⁽²⁾; d'autre part il considérait comme probable la présence dans les solutions pyridiques d'iode de composés de la forme I^2Py^n . Le mémoire cité ne donne d'ailleurs aucun détail sur l'analyse et l'isolement du composé I^2Py .

⁽¹⁾ *Z. Physik. Chem.*, 68-513-1909.

⁽²⁾ Dans toute la suite, pour des simplicités d'écriture nous désignerons toujours la molécule de pyridine par le symbole Py.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Système pyridine-iode et pyridine-iode-eau.

Il m'a paru intéressant de reprendre l'étude du fait signalé par Wønting et de chercher à préciser dans quelles conditions on peut isoler ou tout au moins analyser le produit obtenu. Cette recherche a nécessité un assez grand nombre de dosages d'iode et de pyridine et nous examinerons d'abord les conditions dans lesquelles ils ont pu être réalisés.

§ 1. — DOSAGE DE L'IODE

L'expérience montre que si l'on cherche à doser l'iode par l'hyposulfite en présence de pyridine les résultats obtenus sont dépourvus de sens. La quantité d'iode trouvée suivant la concentration de la solution en pyridine oscille entre 52 et 99 o/o de la quantité réelle. L'explication de ce fait est certainement très simple. On sait que le dosage de l'iode par l'hyposulfite n'est possible qu'en milieu neutre ou légèrement acide. La pyridine donnant à la solution une réaction alcaline l'oxydation de l'hyposulfite ne se fait plus suivant le processus classique. Par contre il est possible de doser l'iode en présence de pyridine par l'anhydride arsénieux. D'ailleurs un artifice assez simple permet d'employer malgré tout l'hyposulfite de sodium. Il suffit d'ajouter à la solution d'iode une quantité d'acide acétique assez grande pour que

la réaction devienne acide. Dans ces conditions le dosage se fait avec autant d'exactitude que dans les solutions iodurées d'iode. C'est à ce procédé que je me suis arrêté : j'ai employé dans tout le cours de mon travail une solution d'hyposulfite de sodium sensiblement $n/20$ préparée par 5 litres à la fois, et que je n'employais que deux mois après sa préparation. Dans ces conditions elle reste parfaitement stable pendant plusieurs mois comme me l'ont montré les dosages effectués deux fois par mois avec une quantité d'iode exactement pesée.

§ 2. — DOSAGE DE LA PYRIDINE

Le dosage de la pyridine présentait de prime abord plus de difficultés que celui de l'iode. En effet les dosages volumétriques sont excessivement délicats puisqu'on ne peut saisir le virage que par comparaison avec des liqueurs étalons. Si la méthode est possible quand il s'agit de doser d'assez grandes quantités de pyridine, je l'ai trouvée par trop délicate et même infidèle pour de petites quantités. J'ai ainsi été amené à chercher s'il n'était pas possible de trouver un dosage gravimétrique précis de la pyridine. Elle donne comme l'a montré François, une association avec le chlorure d'or et celle-ci est relativement peu soluble dans l'eau. Malheureusement cette solubilité est trop grande pour qu'on puisse effectuer une précipitation quantitative de la base. Il est nécessaire d'évaporer à sec au bain-marie, et de séparer la combinaison de la pyridine du chlorure d'or en excès par l'oxyde éthylique anhydre. Une telle suite d'opérations eut présenté de sérieux inconvénients s'il eut fallu l'appliquer à un grand nombre de dosages successifs de pyridine.

Finalement j'ai eu recours à la combinaison que donne la pyridine, placée, dans des conditions convenables avec l'acide complexe du chrome trivalent $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}$. Le sel ammoniacal de cet acide (sel de Reinecke) connu depuis

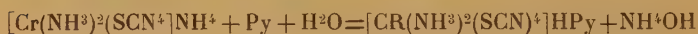
fort longtemps se prépare facilement par action du bichromate de potassium pulvérisé sur le sulfocyanate d'ammonium fondu. Après refroidissement la masse violet sombre compacte obtenue est pulvérisée et reprise par l'eau chaude ; le liquide est filtré à chaud puis refroidi et filtré de nouveau. On précipite alors la solution par addition de chlorure d'ammonium cristallisé. J'ai d'ailleurs constaté, chose que je n'ai trouvée nulle part dans la littérature, que le sel de Reinecke relativement impur qui précipite dans ces conditions se présente sous deux formes isomériques, l'une rouge très soluble dans l'eau, l'autre brune pratiquement insoluble, ne passant en solution dans l'eau que grâce à sa lente transformation en forme rouge. Ce sont d'ailleurs ces deux propriétés : insolubilité presque totale et lenteur de la transformation qui m'ont permis d'isoler rapidement la forme brune à l'état de pureté et de constater ainsi son identité de constitution avec la forme rouge déjà connue. Cette variété brune du sel $\text{Cr}[\text{NH}^3]^2(\text{SCN})^4]\text{NH}^4$ se conserve d'ailleurs assez mal. Abandonnée à l'air humide elle se transforme superficiellement en forme rouge, en quelques heures. En atmosphère sèche et à l'obscurité la conservation peut atteindre quelques semaines.

Quoi qu'il en soit à partir d'une forme ou d'une autre il est possible de préparer les solutions aqueuses concentrées qui serviront à précipiter la pyridine. Ces solutions ne se conservent d'ailleurs pas au delà de quelques jours et passé ce délai elles perdent complètement la propriété de donner un composé insoluble avec la pyridine.

Si donc on ajoute à une liqueur relativement riche en pyridine une solution concentrée et fraîchement préparée de sel de Reinecke il se produit un précipité rose parfaitement cristallisé correspondant à la formule $[\text{Cr}(\text{NH}^3)^2(\text{SCN})^4]\text{PyH}$, c'est-à-dire le sel de pyridine de l'acide de Reinecke. Ce précipité séparé de sa solution mère sur un filtre en verre d'Iéna de grosseur « 4 » préalablement taré peut être desséché à

l'étuve à 50° sans présenter la moindre trace de décomposition. A cette température le poids est constant au bout de 2 à 3 heures, et cette constance se conserve pendant plusieurs semaines. Le composé ainsi obtenu se montre insoluble dans l'eau et dans les solutions acides minérales faibles ; il est soluble dans les liqueurs alcalines et dans la plupart des solvants organiques : alcool, éther, acétone, acide acétique.

Dans les premiers essais effectués, j'ai étudié la précipitation de solutions aqueuses de pyridine de concentration variables et connues. J'ai ainsi constaté que lorsque la concentration de la pyridine diminuait beaucoup les résultats devenaient franchement mauvais. Parfois même, pour des solutions très diluées de pyridine, il ne se produit aucun précipité par l'addition du sel de Reinecke. La raison en est très certainement la suivante : la réaction :



est en milieu aqueux le siège d'un équilibre d'autant plus déplacé vers la droite que toutes choses égales d'ailleurs il y a plus de pyridine dans la solution. Il est facile de remédier à cet état de chose et de rendre la réaction totale de gauche à droite en faisant disparaître l'ammoniaque au fur et à mesure de sa formation. Il suffit d'aciduler la liqueur contenant la pyridine avec un acide minéral. J'ai employé de façon constante l'acide nitrique et dans ces conditions les résultats obtenus ont été parfaitement concordants. Le tableau ci-dessous qui représente dix essais de dosage de quantités comparables de pyridine dissoutes dans des quantités variables d'eau est probant à cet égard :

Pyridine pesée	Eau	Poids du précipité	Pyridine calculée
0,098 g.	20 cm ³	0,490 g.	0,0975 g.
0,096	40 cm ³	0,482	0,0956
0,104	60 cm ³	0,523	0,104
0,110	80 cm ³	0,547	0,109
0,107	100 cm ³	0,532	0,106
0,099	120 cm ³	0,492	0,098
0,104	140 cm ³	0,517	0,103
0,115	160 cm ³	0,569	0,113
0,100	180 cm ³	0,495	0,0985
0,095	200 cm ³	0,470	0,0935

Dans tous ces essais le précipité obtenu a été filtré à la trompe et lavé sur le filtre à l'eau légèrement nitrique. Après un séjour de trois heures à l'étuve à 50°, le creuset est pesé puis remis à l'étuve et pesé de nouveau sans d'ailleurs que j'aie jamais observé de différence entre les deux pesées.

J'ai dit plus haut qu'en l'absence d'acide il était probable que la réaction de précipitation de la pyridine était le siège d'un équilibre. La preuve de ce fait se trouve dans la remarque suivante : la solubilité du sel de pyridine de l'acide de Reinecke dans les solutions alcalines n'est pas une propriété physique de ce corps ; alors que ses solutions dans l'acétone, ou ses suspensions dans l'eau distillée, ne présentent aucune-ment l'odeur caractéristique de la pyridine, celle-ci est très nette dans le cas de liqueurs alcalines, et le passage d'un courant de vapeur d'eau dans un tel milieu entraîne rapidement la totalité de la base organique alors que l'eau bouillante laisse inattaqué le composé, pourvu que la solution ne soit que très faiblement acide. Ceci ne s'explique qu'en admettant que les bases décomposent tout au moins partiellement le sel de pyridine.

Après un dosage, il est très facile de rendre de nouveau le creuset parfaitement propre, grâce à la grande solubilité du précipité dans l'acétone : il en suffit de quelques centimètres cubes pour 3 ou 4 d'cg. de produit solide.

§ 3. — SYSTÈME « PYRIDINE-IODE »

La pyridine est probablement le composé pour lequel l'iode présente la plus grande solubilité, puisque 1 litre de mélange peut, à 18°, contenir jusqu'à 350 g. d'iode environ. L'évaporation de telles solutions à l'air libre provoque, non pas le dépôt d'iode en paillettes noires comme dans le cas des autres solvants, mais la formation de cristaux jaune clair en forme d'aiguilles de dimensions relativement grandes. Le phénomène de cristallisation est presque visible à l'œil nu, et en tout cas facile à suivre sous le microscope. Il suffit de déposer sur une lame porte-objet une goutte de solution pyridique d'iode et de pointer sur le bord de la goutte. Au bout de quelques minutes, à la température de 18°, et pour une solution suffisamment concentrée, la cristallisation commence, et se propage dans l'intérieur de la goutte. Ces cristaux qui, comme je le montrerai plus loin, sont dus à une combinaison de l'iode avec le solvant, ont une durée de vie relativement courte. L'observation sous le microscope montre que, quelques minutes après leur formation, il apparaît çà et là dans la masse cristalline des taches noires dues à l'apparition de cristaux d'iode libre. Cette décomposition se poursuit rapidement puisqu'elle devient complète dans un espace de temps ne dépassant guère une dizaine de minutes. On trouvera ci-contre trois microphotographies du phénomène (planche I). « A » a été effectuée immédiatement après la formation des cristaux, on y reconnaît nettement la présence de cristaux de forme allongée. « B » est postérieure de cinq minutes à « A », l'aspect a déjà changé presque complètement, la décomposition est quasi-totale, seuls quelques rares endroits montrent encore des restes de la cristallisation initiale. Le cliché « C » est pris un quart-d'heure plus tard, il ne présente plus trace de cristallisation visible parce que nous n'avons plus affaire qu'à des amas de microcristaux d'iode dont les dimensions

PLANCHE I
Thèse CHATELET.



Fig. A. — Cristaux
à leur formation.

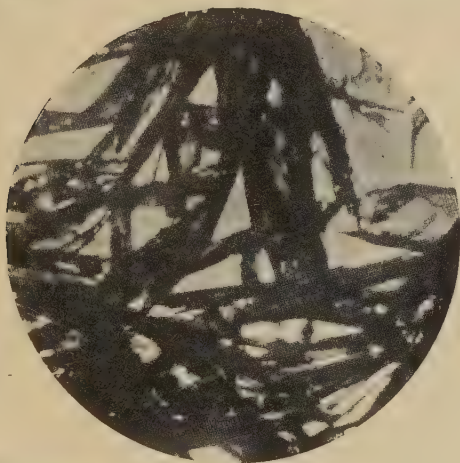


Fig. B. — Au bout
de cinq minutes.



Fig. C. — Au bout
d'un
quart d'heure.

sont trop faibles pour être visibles avec le grossissement employé.

Dans ces conditions on peut donc estimer qu'à la température de 18° la combinaison cristallisée qui se forme possède une durée de vie comprise entre deux et cinq minutes. Pour courte qu'elle soit, cette existence serait suffisante pour isoler les cristaux et commencer une analyse s'il n'était malheureusement difficile d'obtenir la formation simultanée d'une assez grande quantité de produit. En effet dès que l'on cherche à faire cristalliser des quantités un peu importantes de solutions pyridiques d'iode, les cristaux formés les premiers sur les bords se décomposent avant qu'il y en ait une quantité suffisante dans la masse.

Ayant été ainsi dans l'obligation d'abandonner l'espoir de faire une analyse chimique de la combinaison cristallisée, j'ai tourné la difficulté en faisant évaporer de petites quantités de solutions pyridiques d'iode placées dans un petit verre de montre à courbure aussi faible que possible, et en étudiant, en fonction du temps, les variations de poids de l'ensemble. Le verre de montre est placé dans le fond d'un petit cristalliseur de verre mince à large bouchon rodé ; il est donc possible en plaçant ce bouchon d'arrêter l'évaporation quand on le désire. L'expérience montre que dans les conditions ordinaires de température, il ne s'évapore que de la pyridine, et que les courbes qui représentent en fonction du temps la diminution de masse du produit présentent un palier plus ou moins long suivant la quantité de solution initiale : si celle-ci augmente, le palier diminue en longueur, puis disparaît. Lorsqu'il existe, il correspond évidemment à l'intervalle de temps qui s'écoule entre la formation des derniers cristaux et le commencement de la décomposition de ceux formés au début de la cristallisation. La composition de la masse en expérience pendant le temps correspondant au palier doit être précisément celle des cristaux. Les expériences dans lesquelles j'ai observé l'existence

du palier m'ont donné, comme valeurs des pourcentages des composants de la combinaison, des nombres compris entre 61,5 et 62 pour l'iode et entre 38,5 et 38 pour la pyridine. Or la formule $I^2(C^5H^5N)^2 = 254 + 158 = 412$ donne $I\ o/o = 61,6$ et $Py\ o/o = 38,4$. Il est donc possible d'affirmer qu'au point de vue de la composition centésimale les cristaux étudiés correspondent à la formule I^2Py^2 . Il n'est naturelle-

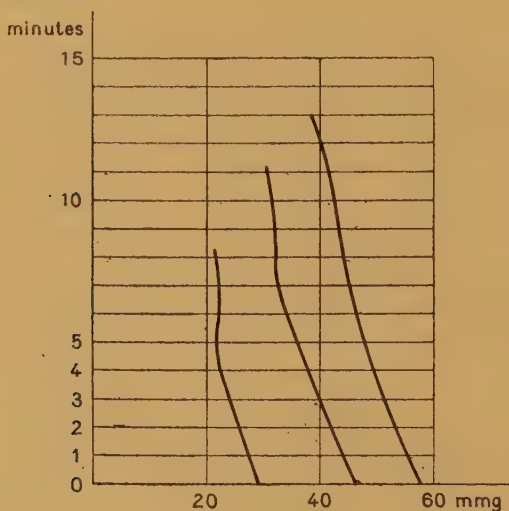


Fig. 1.

ment pas possible de déterminer la masse moléculaire exacte de ce composé, puisqu'on ne peut effectuer sur lui aucune des mesures physico-chimiques qui conduisent habituellement à la détermination des masses moléculaires. Toutefois étant donné la faiblesse des liaisons entre l'iode et la pyridine, faiblesse qui se manifeste à mon sens par l'extrême facilité avec laquelle ce composé se détruit, il est permis de penser que les molécules d'iode y conservent en partie leur intégrité et que par conséquent la formule la plus simple serait : $I^2(C^5H^5N)^2$.

Iode	Poids de solution	Poids au bout de (minutes)													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
13,6	29,5	27,5	25,5	24	22,5	22	22	22	21 mg.						
19	57	54	52	49,5	47	46	42,5	40,5	38,5	36,5	35	32,5	31	31	30 mg.
10	30,5	28,7	26,7	24,7	22,7	20,5	19	18	17,2	17,5	16	16	15,5	14	mg.
13	29	27	25	24	22,5	21,5	21	21	21	20,7	20,4 mg.				
15	34,5	32	30	28,5	27,2	26	25	24	24	23,5	23	22,5 mg.			
20	46	43,5	41	39	37	35,5	34	33	32	31,7	31,5	31	30,2 mg.		
25	58	55,4	53,4	51,2	49,2	47,6	46	44,5	43,2	42	41	40	39,2	38,2 mg.	

Les masses sont exprimées en milligrammes.

J'ai réuni dans le tableau ci-dessous les résultats de sept expériences sur la cristallisation des solutions pyridiques d'iode. D'autre part on trouvera ci-contre (fig. 1) quelques courbes tirées de ce tableau dont en particulier une, correspondant à la disparition du palier, et une autre n'en présentant plus.

§ 4. — SYSTÈME IODE-PYRIDINE-EAU

Les solutions pyridiques d'iode qui, comme je viens de le montrer, laissent cristalliser par évaporation une « combinaison moléculaire » de leurs constituants donnent avec l'eau des précipités jaune orangé qui, examinés au microscope ne semblent pas présenter d'aspect cristallin et ne rétablissent pas la lumière entre nicols croisés. Cette précipitation avait déjà été signalée en 1909 par P. Wøenting (ref., p. 8). En cherchant à retrouver les conditions dans lesquelles cet auteur dit avoir obtenu la combinaison I^2Py , j'ai reconnu de façon assez fortuite que la précipitation ne nécessite pas toujours de grandes quantités d'eau. Ayant préparé une solution d'iode dans la pyridine au titre de 200 g. par litre du mélange, j'en ai versé par mégarde dans un récipient aux parois duquel adhéraient encore de nombreuses gouttelettes d'eau, dans ces conditions j'ai vu le liquide se prendre en une masse pâteuse contenant un solide de couleur orangée. Il est donc possible d'obtenir la précipitation des solutions pyridiques d'iode avec des pourcentages très différents d'eau. La question était de savoir si la phase solide conserve ou non la même composition suivant les conditions de précipitation.

J'ai d'abord tenté de séparer la masse solide par filtration à la trompe sur un filtre en verre d'Iéna de grosseur n° 3. Mais dès que la phase solide ne baigne plus complètement dans ses « eaux-mères » la décomposition de la combinaison commence à se manifester par l'apparition superficielle de

points noirs correspondant à la libération d'iode. D'ailleurs des dosages de l'halogène effectués sur le précipité essoré tant bien que mal n'ont donné aucun résultat constant. Il a donc fallu abandonner l'espoir de séparer la phase solide à l'état de pureté. Par contre il est toujours possible de séparer un échantillon des eaux-mères, et j'ai pu ainsi constater que lorsqu'on faisait varier la composition totale du mélange on observe généralement des variations de la composition de celles-ci. Par conséquent si le système considéré est le siège d'équilibres chimiques s'établissant de façon suffisamment rapide, la phase solide est unique, puisque, le système ayant trois constituants indépendants, il ne serait que bivariant si l'on avait à l'équilibre une phase liquide et deux phases solides ; et, dans ces conditions, à une température et une pression données, la phase liquide devrait posséder une composition déterminée. Il y a donc lieu de chercher à se rendre compte d'une part si l'on a affaire à des systèmes ayant atteint leur équilibre, d'autre part si la phase solide est un corps défini ou une solution de deux ou plusieurs corps en proportions variables.

La méthode employée pour l'étude de ce système n'est que la combinaison de la méthode des restes et de celle des ensembles. Les droites correspondantes à chaque essai sont déterminées non pas par deux points mais par quatre : l'un correspondant à l'ensemble, un autre à la composition du liquide, et deux points correspondant à des mélanges différents de liquide et de solide. Si les quatre points se placent sur une droite on est déjà certain que l'équilibre ne se modifie pas pendant le temps qui sépare les différentes prises.

La marche expérimentale est alors la suivante : la solution pyridique d'iode est placée dans un flacon à bouchon rodé à col assez large dans lequel on effectue la précipitation par l'eau. La masse obtenue, plus ou moins pâteuse suivant les proportions des constituants, est agitée pendant environ

un quart d'heure, puis versée sur le filtre en verre d'émeraude placé sur un flacon de Buchner. Sous la pointe du filtre est placé, comme le montre la figure n° 2, un petit tube à essai qui permet de recueillir un peu des eaux-mères. La filtration à la trompe est effectuée très doucement en agitant constamment. Au cours de celle-ci deux prises d'échantillon sont faites dans le filtre de façon à avoir d'un essai à l'autre des variations appréciables du rapport liquide-solide. Chaque prise est dissoute dans l'eau chargée d'iodure de potassium en quantité suffisante pour qu'une dilution ultérieure



Fig. 2.

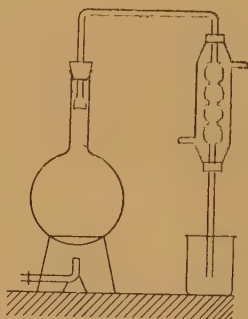


Fig. 3.

n'amène aucune précipitation. On amène alors à volume connu et l'on partage en deux parties égales, dont l'une servira au dosage de l'iode par l'hyposulfite de sodium après addition d'acide acétique, et l'autre au dosage de la pyridine. Après destruction de l'iode dans cette portion, on rend la liqueur alcaline, et on distille la pyridine dans l'appareil représenté par la figure n° 3. Il y aurait en effet inconvénient à précipiter directement la pyridine dans la liqueur obtenue, parce que d'une part le sel de Reinecke est susceptible, d'après Abegg, de donner une combinaison peu soluble avec l'iodure de potassium, et d'autre part parce que, en acidifiant la solution par l'acide azotique, on risque de

remettre un peu d'iode en liberté. Le tableau ci-dessous donne les résultats expérimentaux des différents essais.

	Iode o/o	Pyri- dine o/o	Eau o/o			Iode o/o	Pyri- dine o/o	Eau o/o
Ensemble A	11,5	25,6	62,9	Ensemble Q		1,0	2,1	96,9
Prise 1 B	1,5	24,1	74,4	Prise 1 R		38,0	12,2	49,8
Prise 2 C	16,2	26,5	57,3	Prise 2 S		48,5	15,5	36,0
Prise 3 D	19,7	27,2	53,1	Prise 3 T			2,0	
Ensemble E	8,5	18,0	73,5	Ensemble U		3,5	6,5	90,0
Prise 1 F	2,7	9,0	88,3	Prise 1 V		23,4	10,6	66,0
Prise 2 G	14,4	21,5	64,1	Prise 2 W		32,7	13,2	54,1
Prise 3 H	18,7	29,6	51,7	Prise 3 X		1,1	6,10	92,8

	Iode o/o	Pyri- dine o/o	Eau o/o			Iode o/o	Pyri- dine o/o	Eau o/o
Ensemble I	4,0	33,0	63,0	Ensemble Y		5,4	9,0	85,6
Prise 1 J	1,0	33,9	65,1	Prise 1 Z		21,4	11,6	67,0
Prise 2 K	10,0	31,6	58,4	Prise 2 Z		39,5	14,7	45,8
Prise 3 L	19,5	30,0	50,5	Prise 3 Z		2,0	8,4	89,6
Ensemble M	11,5	39,5	49,0					
Prise 1 N	3,6	47,5	48,9					
Prise 2 O	15,0	36,2	48,8					
Prise 3 P	20,0	36,0	44,0					

Les résultats expérimentaux se divisent en deux groupes. Les expériences correspondant aux ensembles A E I et M donnent des droites qui concourent au voisinage du point M_1 (fig. n° 4) correspondant à la composition : I^2 , 23,1 o/o ; Py, 28,4 ; H_2O , 48,5 ; ce qui donne comme rapport $Py/I = 1,23$. Or la formule $IPy^4m(H_2O)$ donne comme rapport Py/I^2 le nombre 1,24. Quant à m il est assez difficile de le déterminer avec précision. Le point M_1 correspond au rapport $H_2O/I^2 = 2,1$ ce qui donnerait : $mH_2O = 523 m = 29$.

Mais l'erreur sur la valeur de m peut probablement atteindre quelques unités. Comme précédemment il est impossible de déterminer la masse moléculaire vraie du composé.

Pour les mêmes raisons je propose la formule $\text{I}^2\text{Py}^4m\text{H}^2\text{O}$ avec m voisin de 29.

Les expériences correspondant aux ensembles Q, U et Y vont concourir sous un angle très aigu. Mais il est tout de

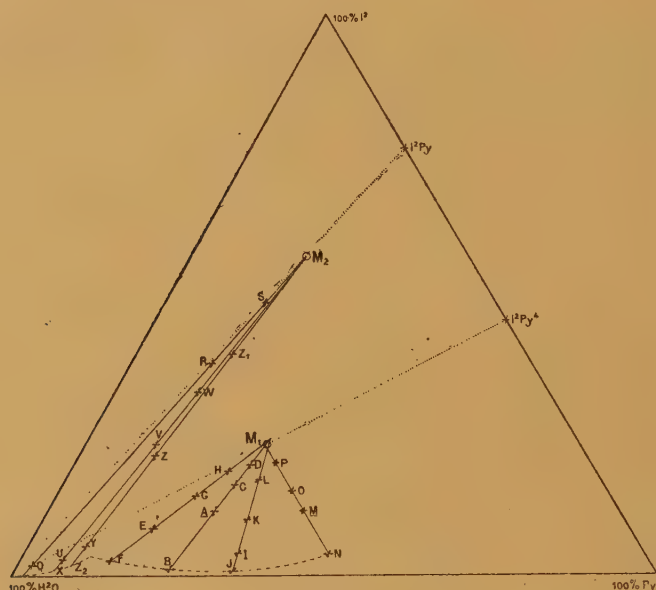


Fig. 4.

même visible sur la figure que ce point doit se trouver sur la droite qui représente le pourcentage correspondant à la formule $\text{I}^2\text{Py}m\text{H}^2\text{O}$. On peut alors le placer en M_2 , ce qui donne $\text{Py}/\text{I}^2 = 0,31$ $\text{H}^2\text{O}/\text{I}^2 = 0,45$ tandis que la formule $\text{I}^2\text{Py}6\text{H}^2\text{O}$ donne : $\text{H}^2\text{O}/\text{I} = 0,425$.

Je propose donc qu'à la masse moléculaire près le composé soit formulé $\text{I}^2\text{Py}.6\text{H}^2\text{O}$.

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Etude des spectres d'absorption des solutions d'iode.

§ 1. — CHOIX DE LA RÉGION ÉTUDIÉE

Parmi les méthodes physico-chimiques susceptibles d'être appliquées à l'étude des solutions d'iode, la détermination des spectres d'absorption et de leurs modifications se présente *a priori* comme l'une des plus simples, et comme celle qui permet le mieux d'étudier une solution dans un état de concentration et de température défini.

Le laboratoire de chimie générale de la Sorbonne dans lequel ce travail a été effectué dispose de deux montages spectrographiques d'absorption : l'un destiné à l'étude de l'ultra-violet, l'autre à celle de la partie visible du spectre. Or les solutions d'iode présentent en général des bandes d'absorption dans les deux parties simultanément. La question s'est donc posée de savoir quelle région il était préférable d'étudier. Au cours des premiers essais, j'avais commencé l'étude de l'absorption des solutions d'iode dans l'ultra-violet ; mais les résultats obtenus ne présentaient aucune régularité, et j'ai constaté que, pour un grand nombre de solvants, il était extrêmement difficile de reproduire deux fois de suite le même spectre d'absorption avec la même intensité. L'exemple le plus frappant est certainement donné par ce que j'ai observé dans le cas de l'alcool éthylique. On sait depuis longtemps, et l'on trouve dans la littéra-

ture que les solutions dans l'alcool absolu présentent deux maxima d'absorption entre la fin du spectre visible et la longueur d'onde 3 100 UÅ. Quand j'ai tenté d'effectuer des mesures quantitatives du coefficient moléculaire d'absorption correspondant à ces deux maxima, j'ai constaté que, alors que leurs positions restaient fixes, la valeur du coefficient variait d'une part avec l'échantillon d'alcool employé, d'autre part avec l'âge de la solution. Bien plus, il m'a été donné d'avoir entre les mains un échantillon d'alcool dans lequel une solution diluée d'iode fraîchement préparée (5 minutes) ne présentait dans la région indiquée aucune trace d'absorption. Vingt minutes après, les deux bandes y possédaient déjà une certaine intensité qui est allée en augmentant pendant plusieurs heures. Un tel résultat montre que très probablement l'absorption considérée comme caractéristique de la solution iode-alcool est due soit à des produits d'attaque du solvant par l'iode, soit à la présence simultanée de l'un de ces produits et de l'iode dissous. Malgré un assez grand nombre de travaux, on connaît assez mal le phénomène de vieillissement des solutions alcooliques d'iode autrement dit de la teinture d'iode de l'ancien codex. On sait qu'elles sont certainement le siège d'une oxydation de l'alcool pouvant aller jusqu'à la formation d'acide acétique et d'acétate d'éthyle. Mais il est infiniment probable qu'il se produit en même temps des combinaisons iodées auxquelles il est plausible d'attribuer les bandes d'absorption observées ainsi que l'action corrosive des solutions vieilles. J'ai naturellement essayé, d'ailleurs, en vain de réobtenir un alcool présentant la même propriété que l'échantillon que le hasard m'avait mis entre les mains ; je n'ai pas même observé qu'une purification, quelle qu'elle soit diminuât l'intensité des bandes. Dans ces conditions il faut plutôt supposer que l'échantillon anormal contenait une impureté retardant la marche des réactions.

D'autre part un grand nombre de solvants organiques pré-

sentent une absorption propre dans l'ultra-violet. L'étude du spectre de l'iode dissous dans de tels liquides se complique considérablement puisque l'effet observé résulte de la superposition de celui dû au solvant et de celui dû au corps dissous. Ajoutons que l'on n'est jamais sûr que, dans les solutions, l'absorption propre du solvant n'est pas modifiée.

Pour ces raisons j'ai complètement abandonné l'étude de l'ultra-violet pour me borner à la partie du spectre visible dans laquelle la vapeur d'iode diatomique présente une absorption sélective, c'est-à-dire entre 4700 et 5500 UÅ. Dans ces conditions, l'expérience montre que l'absorption d'une solution d'iode est indépendante de son âge, tout au moins dans les premières heures de sa préparation. D'autre part, il est facile de reproduire le même spectre avec le même solvant et la même concentration. Des solvants mis en œuvre, seule l'acétone fait exception à cette règle ; les solutions concentrées d'iode dans ce corps sont le siège d'une attaque donnant lieu au bout de quelques minutes à des produits violemment lacrymogènes.

§ 2. — APPAREILS EMPLOYÉS

Le spectrographe est un appareil à deux prismes de verre d'environ 70 cm. de distance focale, ayant un champ plan dans toute l'étendue d'une plaque 9×12 . Il comporte un dispositif photométrique constitué par des écrans rectangulaires de largeur fixe et de hauteurs variables qui se placent perpendiculairement à la direction moyenne des rayons lumineux à la sortie des prismes. On peut ainsi obtenir sur la plaque des spectres pour lesquels les intensités lumineuses sont dans des rapports connus. La seule précaution à prendre est d'avoir à la sortie des prismes un éclairage uniforme sur toute la surface d'un cercle circonscrit au plus grand des écrans. Ce résultat est facilement obtenu en

centrant soigneusement la source et la lentille projetant l'image de celle-ci sur la fente et en choisissant convenablement la distance de la source à la fente. Ce réglage étant effectué, il suffit de s'assurer de la constance de l'intensité de la source et de celle du temps de pose. J'emploie une lampe Philipps à ruban de tungstène. L'alimentation est donnée par une batterie d'accumulateurs fer-nickel à grande capacité. Le réglage et le contrôle sont assurés respectivement par un rhéostat et un voltmètre branché aux bornes de la lampe. En maintenant entre celles-ci une différence de potentiel de 5 volts, on obtient facilement plusieurs heures de régime constant, et, dans ces conditions, avec une fente de $2/100^{\text{e}}$ de millimètre de large, le temps de pose convenable est égal à une minute, espace de temps assez grand pour qu'à l'aide d'un compte-secondes au $1/10^{\text{e}}$ il soit possible de réaliser sur lui une excellente approximation.

Pour les solutions diluées j'ai employé comme cuve des parallélépipèdes de verre évidés, fermés par des lames de quartz parfaitement travaillées et collées au verre par de la sécotine. Les cuves ainsi formées ont respectivement pour épaisseurs 2 mm., 4 mm., 8 mm., 15 mm. 8. On peut ainsi par combinaison réaliser toutes les épaisseurs paires entre 2 et 30 mm.

Mais ce dispositif ne suffit point pour l'étude des solutions d'iode. En effet, lorsque leur concentration augmente elles deviennent rapidement si absorbantes qu'il est nécessaire de réaliser des épaisseurs excessivement minces largement inférieures au $1/10^{\text{e}}$ de millimètre. Il est facile d'obtenir de telles épaisseurs entre deux lames de verre séparées par des morceaux de couvre-objets. Il est plus difficile de les mesurer exactement et de les reproduire à volonté. Pour résoudre cette question j'ai fait construire le dispositif suivant : deux lames de quartz de 5 mm. d'épaisseur, de 25 mm. de large et de 50 mm. de haut soigneusement taillées à la demi-frange sont montées d'une façon analogue aux lèvres d'une

fente de spectrographe. L'une est portée par un bâti fixé au socle par trois vis calantes et maintenue à poste fixe par un ressort à boudin ; l'autre est portée par une glissière commandée par une vis micrométrique au pas du demi-millimètre dont la tête porte un tambour divisé en 100 parties. Une rotation d'une division, soit quatre grades, correspond à un déplacement de la lame de 5 μ . Etant en possession de l'appareil deux problèmes se posaient :

- 1) La mise au parallélisme des lames.
- 2) La mesure des épaisseurs ou la détermination de la division du tambour correspondant au contact des lames.

Pour les résoudre je me suis servi des franges que donne au spectrographe la lumière blanche ayant subi des réflexions à l'intérieur d'une lame à faces parallèles. La source lumineuse étant placée au foyer de la lentille qui sert à la projeter sur la fente on place devant celle-ci parallèlement à son plan le système des lames. Si le parallélisme est suffisamment approché et l'épaisseur moyenne assez petite, on observe dans le plan de mise au point du spectrographe un système de franges dues à l'interférence entre les rayons directs et ceux ayant subi une double réflexion (le quartz n'étant pas semi-argenté, il n'y a pas lieu de considérer les rayons ayant subi plus de deux réflexions). Le parallélisme n'étant qu'approché, les franges observées à la loupe sont inclinées par rapport à la position des raies du spectre. En agissant sur les vis calantes supportant l'une des lames, il est facile au prix de quelques tâtonnements d'amener les franges à être parallèles à la fente ; dans ces conditions les lames forment un coin d'air dont l'arête est parallèle à la fente. On fait alors tourner le système de 90° autour de l'axe optique du spectrographe et l'on ramène les franges à la verticalité. On continue ainsi jusqu'à ce que les franges restent immobiles pour une rotation d'un droit ; l'arête du coin est alors rejetée à l'infini, les lames sont parallèles. Si x est alors l'épaisseur de la lame d'air, la différence de marche

entre les rayons qui interfèrent entre eux est égale à $2x$, et nous aurons des maxima de lumière pour toutes les longueurs d'onde telles que : $2x = K\lambda$. K étant un entier quelconque. Si l'on détermine deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 telles que :

$$2x = K\lambda_1, \quad 2x = (K + n)\lambda_2,$$

on a alors :

$$x = \frac{n\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)}.$$

Naturellement les lames étant peu réfléchissantes, les franges sont relativement diffuses, mais l'enregistrement au microphotomètre permet de déterminer la position des maxima avec une approximation suffisante ; en effet :

$$\frac{dx}{x} = \frac{dn}{n} + \frac{2d\lambda}{\lambda} + \frac{d(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$\frac{dn}{n}$ est nul ; on peut admettre que l'erreur sur la détermination des longueurs d'onde est sur ces courbes d'environ 2 angströms. L'intervalle $\lambda_1 - \lambda_2$ peut en général être choisi égal à 500 UÅ.

$$\frac{dx}{x} = \frac{4}{5\,000} + \frac{4}{500}, \quad \frac{dx}{x} = \frac{1}{100},$$

ce qui est une précision suffisante.

La méthode interférentielle n'est applicable que si l'on a réalisé au préalable un parallélisme approché. On y arrive facilement en employant une jauge d'acier de 5/100^e de millimètre que l'on introduit entre les lames ; on ferme alors doucement jusqu'à ce que l'on sente le frottement doux de l'acier sur le quartz. En agissant sur les vis calantes de façon que la sensation de frottement soit la même dans toute la hauteur, on obtient facilement un parallélisme suffisamment approché pour obtenir par la suite un système de franges.

Pour le nettoyage, il est nécessaire d'écarter assez largement les lames ; l'expérience montre que le parallélisme ne subsiste pas toujours après cette opération. Par contre il n'est jamais altéré si on ne dépasse pas l'ouverture de 1 mm. ; le tableau suivant donne les résultats d'une série de mesures d'épaisseur faites dans différentes conditions :

Division du tambour	Epaisseur en μ
30	31,6
31	36,7
32	41,9
28	21,6

Cuve ouverte à 1 mm.

30	31,7
32	41,8
28	21,7

Cuve ouverte à 2 mm.

30	31
----	----

Cuve ouverte à 8 mm. le parallélisme des franges a disparu, elles font avec la verticale un angle d'environ 30°.

§ 3. — EXÉCUTION ET DÉPOUILLEMENT DES PLAQUES

L'expérience montre que, fort heureusement, les franges données par la cuve disparaissent quand un liquide est interposé entre les deux lames, ce qui permet d'obtenir avec celle-ci des spectres d'absorption de même allure qu'avec les cuves d'épaisseur beaucoup plus grande.

Pour effectuer une plaque, j'observais la marche suivante : le dispositif spectrographique étant réglé ainsi que la cuve, celle-ci était remplie du solvant employé et placée devant la fente. On photographie alors le spectre de la source avec interpositions successives des différents écrans photographiques. Ceci fait, la cuve était nettoyée, son réglage

vérifié ou rétabli ; on effectue la photographie de spectres d'interférence pour diverses positions connues du tambour. Enfin, on fait le spectre d'absorption de la solution à étudier avec interposition de l'écran 32.

On obtient ainsi, si les conditions d'épaisseur et de concentration sont convenables une plaque qui porte tous les éléments nécessaires à son dépouillement après enregistrement au microphotomètre : les points où la courbe d'enregistrement d'un spectre d'absorption coupe celle des spectres de la source effectuées avec les différents écrans correspondant aux longueurs d'onde où la solution ne laisse passer que 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12/32^e de la lumière incidente. D'ailleurs on peut obtenir des points supplémentaires par une interpolation rendue facile et précise par suite des propriétés combinées de la cellule photo-électrique de l'appareil enregistreur et de la plaque photographique : pour toutes les régions où la plaque n'est ni surexposée ni sous-exposée, la déviation du spot du galvanomètre est telle que son logarithme est une fonction linéaire du logarithme de l'intensité lumineuse ayant agi sur la plaque et par suite fonction linéaire du logarithme de la hauteur de l'écran correspondant. J'ai fait le plus large emploi de cette méthode d'interpolation de façon à déterminer l'absorption pour une suite connue de valeurs de la longueur d'onde.

§ 4. — DESCRIPTION DES SPECTRES D'ABSORPTION

L'étude a porté sur 18 solvants, soit 10 donnant des solutions brunes et 8 donnant des solutions violettes ou rouges. Voici d'ailleurs leur liste :

Solvants à solution brune : pyridine, alcool éthylique, alcool propylique primaire, alcool butylique primaire, oxyde d'éthyle, oxyde de propyle, oxyde de butyle, acétate d'éthyle, acétate de propyle, acétate de butyle.

Solvants à solution violette ou rouge : benzène, chlorure

de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, chlorure de propyle, chlorure de butyle, bromure de propyle, bromure de butyle.

Il s'agit toujours d'alcools primaires et de chaînes sans ramifications.

Dans chaque cas, j'ai déterminé en fonction de la longueur d'onde la variation du coefficient d'absorption calculée par la formule :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\mu c x}$$

dans laquelle x est l'épaisseur de la solution en millimètres, c la concentration en grammes d'iode par litre de solution. De plus, pour la plupart des solvants j'ai déterminé la solubilité de l'iode à 18°. Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus. Chacun d'eux est accompagné d'une figure.

Alcool éthylique (fig. 5).

Solutions étudiées : 1, 12, 23, 53, 72 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1</u>	<u>12</u>	<u>23</u>	<u>53</u>	<u>72</u>
5 300	0,073	0,077	0,080	0,085	0,088
5 250	0,087	0,091	0,096	0,100	0,105
5 200	0,103	0,108	0,113	0,120	0,125
5 150	0,119	0,125	0,130	0,139	0,143
5 100	0,136	0,143	0,150	0,157	0,164
5 050	0,151	0,159	0,166	0,175	0,182
5 000	0,167	0,175	0,184	0,193	0,200
4 950	0,185	0,195	0,204	0,214	0,221
4 900	0,203	0,212	0,224	0,235	0,245
4 850	0,225	0,236	0,248	0,260	0,270
4 800	0,251	0,264	0,277	0,284	0,303

Alcool propylique (fig. 6).

Solutions étudiées : 1,07, 10, 22, 50, 68 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18° :

	1,07	10	22	50	68
5 300	0,053	0,065	0,090	0,105	0,118
5 250	0,064	0,080	0,100	0,125	0,143
5 200	0,076	0,092	0,117	0,146	0,167
5 150	0,088	0,104	0,135	0,170	0,191
5 100	0,100	0,126	0,154	0,199	0,221
5 050	0,112	0,142	0,178	0,222	0,250
5 000	0,128	0,165	0,201	0,253	0,290
4 950	0,151	0,188	0,235	0,290	0,332
4 900	0,169	0,215	0,266	0,330	0,381
4 850	0,193	0,244	0,308	0,379	0,431
4 800	0,230	0,290	0,350	0,430	0,503

Alcool butylique (fig. 7).

Solutions étudiées : 57, 30, 19, 10, 1,1 g. au litre de solution, la première étant saturée à 18° :

	1,1	10	19	30	57
5 300	0,090	0,101	0,112	0,126	0,141
5 250	0,104	0,120	0,133	0,145	0,162
5 200	0,121	0,139	0,153	0,167	0,186
5 150	0,136	0,159	0,176	0,192	0,211
5 100	0,153	0,179	0,200	0,217	0,240
5 050	0,171	0,200	0,223	0,239	0,268
5 000	0,190	0,221	0,250	0,270	0,300
4 950	0,210	0,243	0,278	0,298	0,333
4 900	0,30	0,268	0,303	0,325	0,360
4 850	0,252	0,293	0,330	0,355	0,397
4 800	0,273	0,320	0,358	0,385	0,430
4 750	0,297	0,342	0,388	0,420	0,475

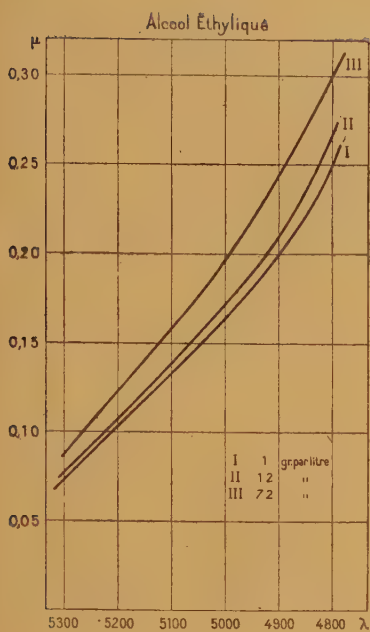


Fig. 5.

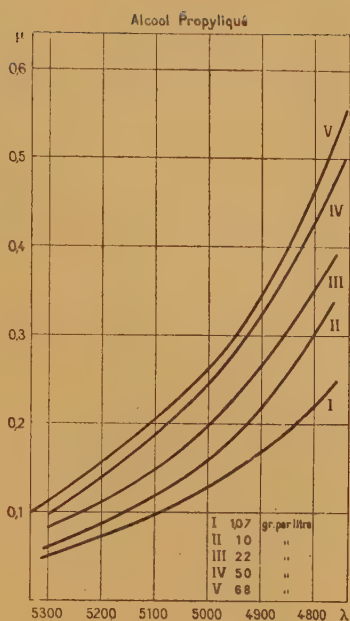


Fig. 6.

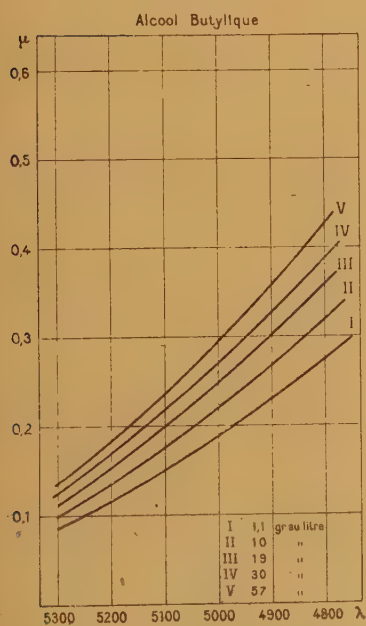


Fig. 7.

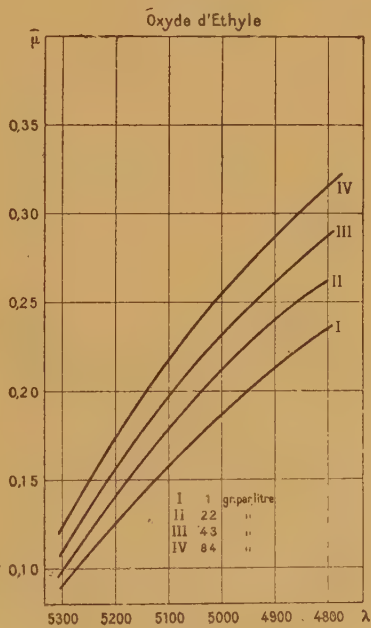


Fig. 8

Oxyde d'éthyle (fig. 8).

Solutions étudiées : 1, 22, 43, 84 g. au litre de solution.
 Dans ce cas il n'a pas été possible d'opérer à la saturation.

	<u>1</u>	<u>22</u>	<u>43</u>	<u>84</u>
5 300	0,088	0,100	0,110	0,122
5 250	0,106	0,120	0,130	0,149
5 200	0,125	0,141	0,153	0,172
5 150	0,143	0,159	0,173	0,195
5 100	0,160	0,177	0,194	0,216
5 050	0,174	0,194	0,207	0,234
5 000	0,184	0,208	0,226	0,250
4 950	0,199	0,220	0,240	0,267
4 900	0,210	0,235	0,258	0,287
4 850	0,219	0,245	0,270	0,301
4 800	0,233	0,258	0,284	0,315
4 750	0,242	0,269	0,294	0,324

Oxyde de propyle (fig. 9).

Solutions étudiées : 1,04, 20, 45, 70, 120 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1,04</u>	<u>20</u>	<u>45</u>	<u>70</u>	<u>120</u>
5 300	0,130	0,200	0,241	0,268	0,300
5 250	0,137	0,234	0,285	0,312	0,355
5 200	0,180	0,275	0,342	0,380	0,420
5 150	0,206	0,318	0,385	0,428	0,470
5 100	0,235	0,355	0,335	0,470	0,535
5 050	0,249	0,391	0,468	0,514	0,572
5 000	0,270	0,421	0,512	0,565	0,628
4 950	0,290	0,452	0,539	0,590	0,660
4 900	0,309	0,475	0,579	0,640	0,701
4 850	0,326	0,500	0,608	0,682	0,750
4 800	0,341	0,530	0,649	0,708	0,770

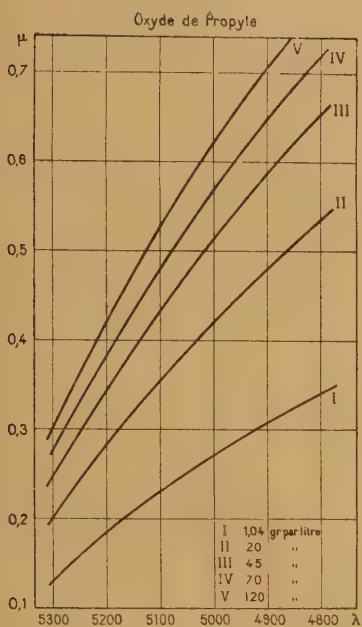


Fig. 9.

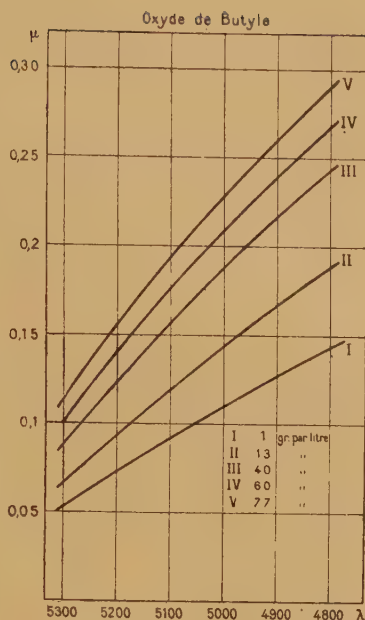


Fig. 10.

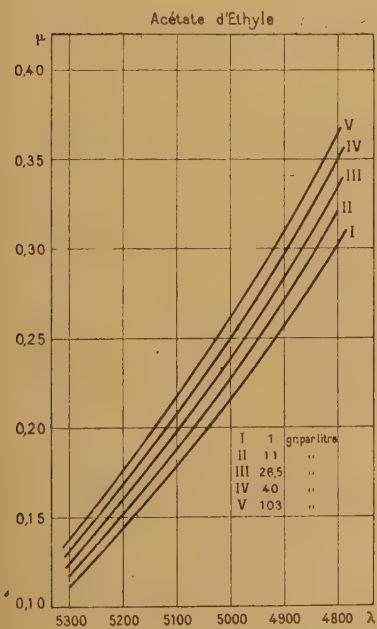


Fig. 11.

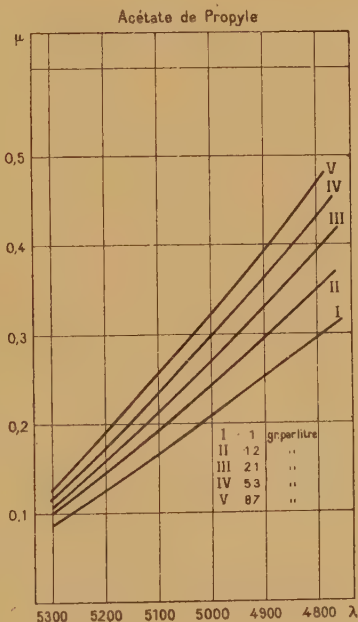


Fig. 12.

Oxyde de butyle (fig. 10).

Solutions étudiées : 1, 13, 40, 60, 77 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1</u>	<u>13</u>	<u>40</u>	<u>60</u>	<u>77</u>
5 300	0,050	0,068	0,090	0,100	0,115
5 250	0,064	0,080	0,106	0,109	0,133
5 200	0,074	0,094	0,123	0,139	0,154
5 150	0,083	0,108	0,139	0,157	0,175
5 100	0,095	0,120	0,158	0,174	0,192
5 050	0,102	0,131	0,170	0,190	0,211
5 000	0,111	0,144	0,187	0,210	0,226
4 950	0,119	0,155	0,201	0,224	0,243
4 900	0,128	0,165	0,216	0,241	0,260
4 850	0,135	0,177	0,229	0,253	0,275
4 800	0,143	0,188	0,242	0,268	0,290

Acétate d'éthyle (fig. 11).

Solutions étudiées : 1, 11, 26,5, 40, 103 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1</u>	<u>11</u>	<u>26,5</u>	<u>40</u>	<u>103</u>
5 300	0,110	0,118	0,126	0,129	0,139
5 250	0,128	0,136	0,142	0,148	0,158
5 200	0,143	0,152	0,160	0,167	0,176
5 150	0,161	0,170	0,175	0,186	0,196
5 100	0,178	0,190	0,197	0,206	0,215
5 050	0,200	0,210	0,218	0,229	0,238
5 000	0,216	0,229	0,240	0,251	0,262
4 950	0,238	0,252	0,264	0,276	0,288
4 900	0,257	0,272	0,290	0,300	0,313
4 850	0,280	0,299	0,315	0,326	0,340
4 800	0,305	0,322	0,340	0,355	0,370

Acétate de propyle (fig. 12).

Solutions étudiées : 1, 12, 21, 53, 87 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	1	12	21	53	87
5 300	0,088	0,102	0,115	0,126	0,135
5 250	0,106	0,123	0,140	0,151	0,161
5 200	0,125	0,146	0,162	0,177	0,188
5 150	0,145	0,168	0,186	0,205	0,220
5 100	0,164	0,192	0,210	0,232	0,248
5 050	0,185	0,216	0,235	0,264	0,280
5 000	0,206	0,241	0,267	0,295	0,315
4 950	0,225	0,267	0,292	0,329	0,352
4 900	0,238	0,291	0,322	0,359	0,388
4 850	0,273	0,322	0,354	0,400	0,429
4 800	0,297	0,350	0,392	0,435	0,468
4 750	0,325	0,381	0,429	0,478	0,515

Acétate de butyle (fig. 13).

Solutions étudiées : 63,3, 38, 20, 11, 1,02 g. au litre de solution. La solution saturée à 18° contient 63,3 g. par litre.

	1,02	11	20	38	63,3
5 350	0,101	0,108	0,118	0,126	0,132
5 300	0,124	0,132	0,141	0,154	0,160
5 250	0,145	0,158	0,167	0,180	0,185
5 200	0,166	0,181	0,195	0,208	0,220
5 150	0,191	0,206	0,219	0,237	0,248
5 100	0,210	0,232	0,246	0,263	0,275
5 050	0,235	0,255	0,270	0,291	0,305
5 000	0,254	0,280	0,297	0,320	0,334
4 950	0,280	0,305	0,320	0,346	0,361
4 900	0,298	0,330	0,349	0,372	0,391
4 850	0,324	0,355	0,380	0,403	0,419
4 800	0,346	0,381	0,410	0,435	0,448

Pyridine (fig. 14).

Solutions étudiées : 10, 50, 102, 160, 225 g. au litre de solution.

	10	50	102	160	226
5 100	0,035	0,037	0,039	0,043	0,045
5 050	0,011	0,044	0,047	0,050	0,053
5 000	0,047	0,051	0,053	0,057	0,060
4 950	0,055	0,060	0,063	0,066	0,069
4 900	0,065	0,071	0,074	0,078	0,084
4 850	0,076	0,082	0,087	0,092	0,100
4 800	0,088	0,095	0,101	0,105	0,113
4 750	0,102	0,111	0,116	0,122	0,130
4 700	0,116	0,125	0,137	0,141	0,150

Benzène (fig. 15).

Solutions étudiées : 1, 8,5, 20, 30, 44, 60, 90 g. au litre de solution. La solution saturée à 18° contient 95 g.

	1	8,5	20	30	44	60	90
5 250	0,280	0,320	0,395	0,436	0,425	0,371	0,359
5 200	0,309	0,354	0,429	0,457	0,443	0,394	0,378
5 150	0,331	0,383	0,461	0,510	0,497	0,419	0,401
5 100	0,351	0,412	0,486	0,541	0,525	0,441	0,415
5 050	0,371	0,437	0,510	0,569	0,551	0,460	0,426
5 000	0,383	0,455	0,531	0,590	0,570	0,471	0,437
4 950	0,390	0,460	0,541	0,601	0,589	0,480	0,440
4 900	0,386	0,449	0,532	0,585	0,568	0,467	0,433
4 850	0,375	0,483	0,509	0,500	0,540	0,447	0,415
4 800	0,355	0,411	0,480	0,542	0,523	0,420	0,390
4 750	0,328	0,373	0,463	0,493	0,472	0,387	0,360

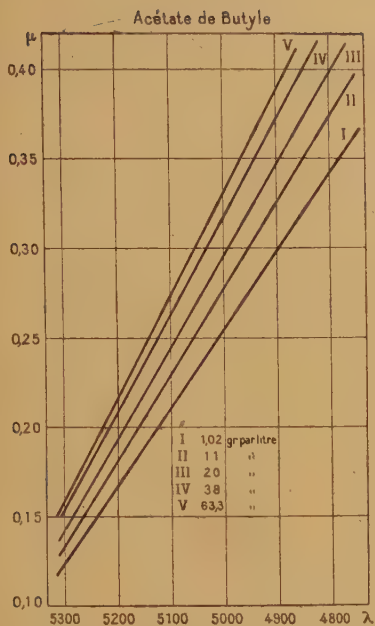


Fig. 13.

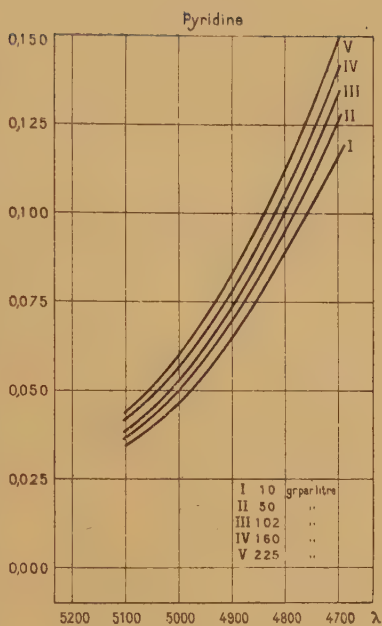


Fig. 14.

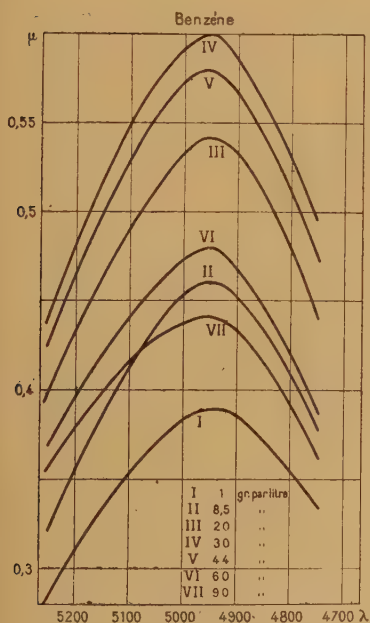


Fig. 15.

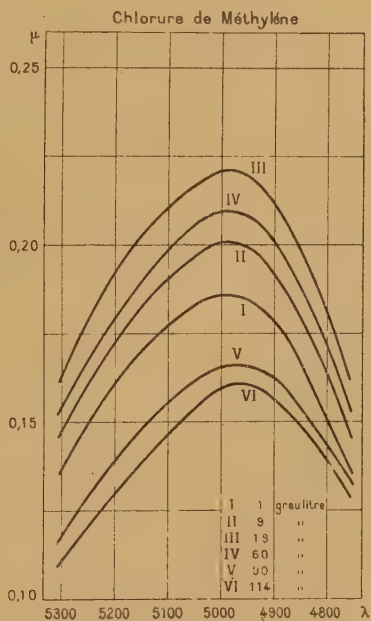


Fig. 16.

Chlorure de méthylène (fig. 16).

Solutions étudiées : 1, 9, 19, 60, 90, 114 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1</u>	<u>9</u>	<u>19</u>	<u>60</u>	<u>90</u>	<u>114</u>
5 300	0,136	0,146	0,160	0,153	0,116	0,110
5 250	0,147	0,161	0,176	0,166	0,127	0,119
5 200	0,160	0,171	0,193	0,177	0,138	0,129
5 150	0,169	0,184	0,204	0,189	0,147	0,137
5 100	0,177	0,191	0,209	0,196	0,155	0,146
5 050	0,183	0,198	0,216	0,204	0,160	0,152
5 000	0,185	0,201	0,220	0,209	0,165	0,158
4 950	0,184	0,199	0,221	0,208	0,166	0,160
4 900	0,177	0,193	0,215	0,201	0,162	0,156
4 850	0,168	0,180	0,200	0,188	0,154	0,150
4 800	0,151	0,165	0,181	0,173	0,145	0,139
4 750	0,135	0,148	0,160	0,154	0,132	0,128

Chloroforme (fig. 17).

Solutions étudiées : 1, 10, 14,3, 35,43 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	<u>1</u>	<u>10</u>	<u>14,3</u>	<u>35</u>	<u>43</u>
5 350	0,215	0,303	0,311	0,290	0,279
5 300	0,310	0,328	0,335	0,310	0,298
5 250	0,332	0,345	0,356	0,326	0,318
5 200	0,344	0,359	0,367	0,337	0,330
5 150	0,356	0,368	0,377	0,345	0,336
5 100	0,359	0,375	0,385	0,350	0,339
5 050	0,358	0,374	0,382	0,348	0,337
5 000	0,350	0,365	0,372	0,342	0,334
4 950	0,337	0,356	0,361	0,337	0,327
4 900	0,322	0,340	0,347	0,328	0,316
4 850	0,298	0,319	0,327	0,312	0,302
4 800	0,272	0,302	0,305	0,298	0,287

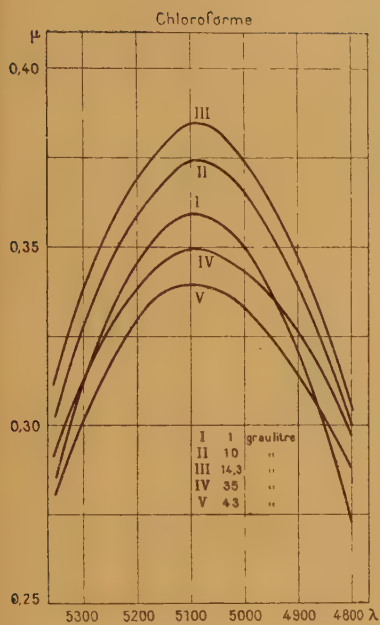


Fig. 17.

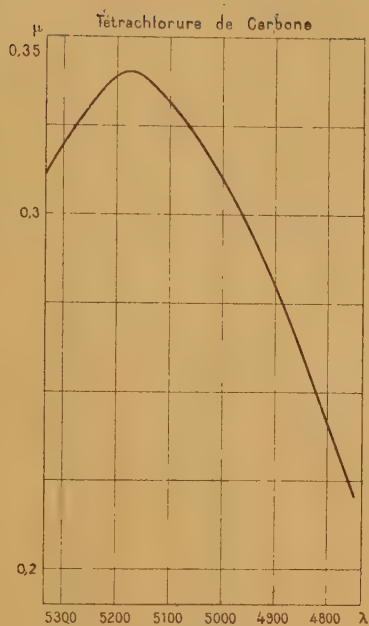


Fig. 18.

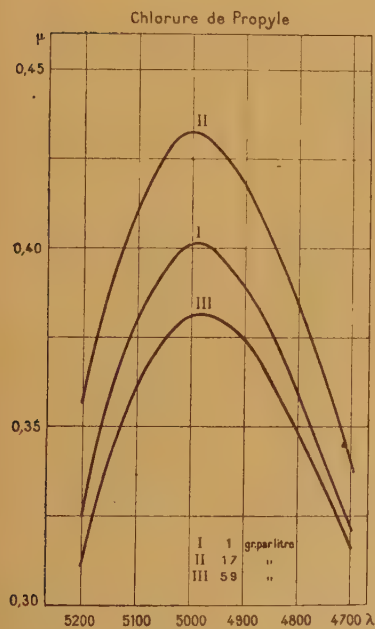


Fig. 19.

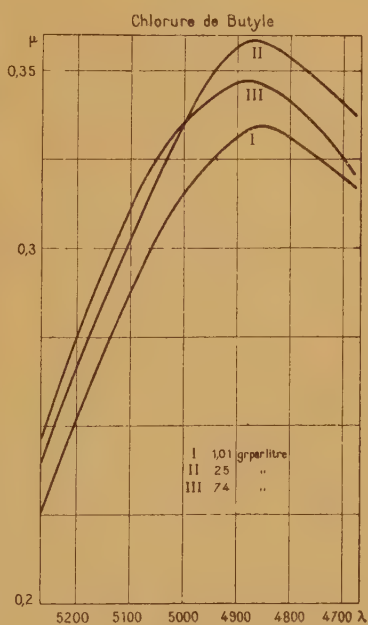


Fig. 20.

Tétrachlorure de carbone (fig. 18).

Solutions étudiées : 1,01, 10,27 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	1,01	10	27
5 300	0,321	0,322	0,321
5 250	0,332	0,331	0,330
5 200	0,339	0,341	0,337
5 150	0,340	0,342	0,337
5 100	0,332	0,333	0,330
5 050	0,323	0,326	0,323
5 000	0,310	0,313	0,311
4 950	0,297	0,299	0,298
4 900	0,280	0,283	0,281
4 850	0,203	0,265	0,265
4 800	0,241	0,244	0,243
4 750	0,220	0,219	0,222

Chlorure de propyle (fig. 19).

Solutions étudiées : 1, 17, 59 g. au litre de solution. La solution saturée à 18° contient 63,5 au litre.

	1	17	59
5 350	0,218	0,240	0,215
5 300	0,254	0,283	0,250
5 250	0,293	0,320	0,280
5 200	0,326	0,358	0,312
5 150	0,355	0,384	0,337
5 100	0,379	0,411	0,360
5 050	0,394	0,423	0,375
5 000	0,400	0,432	0,381
4 950	0,396	0,426	0,380
4 900	0,388	0,415	0,374
4 850	0,373	0,398	0,361
4 800	0,357	0,380	0,347
4 750	0,338	0,361	0,329
4 700	0,320	0,317	0,308

Chlorure de butyle (fig. 20).

Solutions étudiées : 1,25, 74 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	1	25	74
	—	—	—
5 350	0,195	0,204	0,210
5 300	0,211	0,225	0,230
5 250	0,232	0,244	0,253
5 200	0,250	0,265	0,272
5 150	0,269	0,283	0,294
5 100	0,287	0,304	0,310
5 050	0,304	0,320	0,323
5 000	0,316	0,335	0,333
4 950	0,325	0,350	0,340
4 900	0,331	0,355	0,345
4 850	0,332	0,355	8,344
4 800	0,330	0,350	0,341
4 750	0,325	0,345	0,330
4 700	0,318	0,340	0,325

Bromure de propyle (fig. 21).

Solutions étudiées 1,39, 100, 175 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	1,39	100	175
	—	—	—
5 300	0,254	0,263	0,224
5 250	0,276	0,295	0,253
5 200	0,300	0,324	0,280
5 150	0,325	0,348	0,308
5 100	0,343	0,373	0,384
5 050	0,369	0,392	0,355
5 000	0,383	0,416	0,370
4 950	0,401	0,427	0,383
4 900	0,409	0,431	0,390
4 850	0,399	0,422	0,385
4 800	0,391	0,410	0,379
4 750	0,380	0,398	0,372
4 700	0,370	0,386	0,367

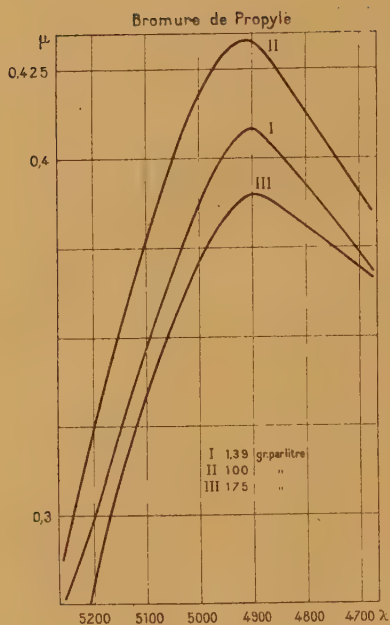


Fig. 21.

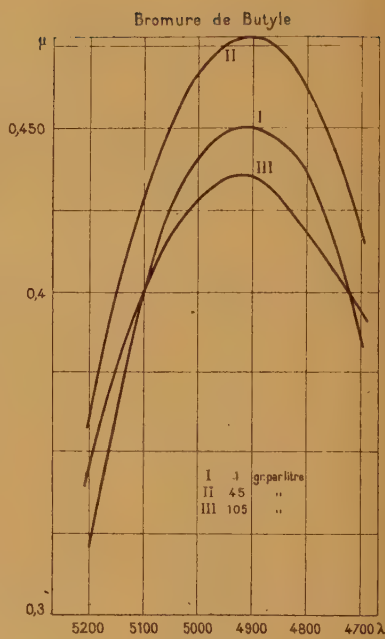


Fig. 22.

Bromure de butyle (fig. 22).

Solutions étudiées : 1, 45, 105 g. au litre de solution, la dernière étant saturée à 18°.

	1	45	105
5 250	0,281	0,320	0,310
5 200	0,322	0,360	0,342
5 150	0,359	0,398	0,373
5 100	0,401	0,432	0,400
5 050	0,425	0,455	0,417
5 000	0,440	0,471	0,428
4 950	0,452	0,479	0,435
4 900	0,452	0,481	0,436
4 850	0,446	0,472	0,430
4 800	0,435	0,461	0,418
4 750	0,414	0,442	0,406
4 700	0,394	0,416	0,391

CHAPITRE IV

Etude des résultats obtenus.

§ 1. — SOLUBILITÉS

Voyons d'abord ce que donne l'examen des solubilités rassemblées dans le tableau suivant (g., par litre de solution) :

	Alcool	Acétate	Oxyde	Chlorure	Bromure	Chloro- méthanes
Ethyle...	72	103	160			di 114
Propyle..	68	87	120	63,5	175	tri 43
Butyle...	57	63	77	74	105	tétra 27

Pour les trois séries de corps oxygénés, la solubilité diminue régulièrement quand le nombre d'atomes de carbone de l'alcool initial augmente. En fonction de ce nombre, les trois solubilités de chaque série donnent des points alignés et les trois droites obtenues concourent en un même point correspondant à l'alcool à cinq atomes de carbone. On trouve ainsi par extrapolation la solubilité 46 pour l'alcool, l'oxyde, et l'acétate correspondants. J'ai vérifié expérimentalement sur deux de ces corps, d'ailleurs imparfaitement purifiés, et j'ai trouvé 45 g. par litre.

Pour les solvants non oxygénés, la chose se présente moins simplement, par exemple dans le cas des chlorométhanes, la solubilité décroît rapidement lorsque le nombre d'atomes de chlore augmente, mais la loi n'est plus linéaire ; toutefois, l'extrapolation pour le chlorure de méthyle est possible sinon précise et donne un nombre voisin de 200. Le

cas du chlorure de propyle semble parfaitement anormal : en effet si l'on admet la valeur 120 pour le chlorure de méthyle, la droite qui joint ce point à celui qui représente le chlorure de butyle a une orientation comparable à celle qui joint les points correspondants aux deux bromures et donnerait pour le chlorure de propyle le nombre 120.

§ 2. — SPECTRES D'ABSORPTION

Si nous passons maintenant à l'étude des spectres d'absorption, nous voyons que quel que soit le solvant étudié, à l'exception du tétrachlorure de carbone pour lequel les différences observées sont trop faibles pour qu'on puisse affirmer leur existence, la loi de Beer n'est suivie à aucun degré, que ce soit par les solutions brunes ou par les solutions violettes ou rouges. Mais indépendamment de la différence connue depuis longtemps entre les formes des courbes d'absorption correspondant aux deux types de solvants, nous en voyons immédiatement une autre. « Pour les solvants à solutions brunes, le coefficient moléculaire d'absorption correspondant à une longueur d'onde donnée comprise entre 4 700 et 5 200 UÅ est une fonction croissante de la concentration de la solution. Au contraire pour les autres solvants ledit coefficient, tout au moins celui correspondant au maximum d'absorption est une fonction d'abord croissante puis décroissante de la concentration ». Avant de passer à une étude plus précise de ces courbes d'absorption, voyons, pour les solvants donnant des solutions rouges ou violettes, comment varie la position du maximum lorsqu'on passe d'un solvant à un autre. Le tableau suivant donne en angströms la longueur d'onde de celui-ci :

Benzène : 4 945 ; tétrachlorure de carbone : 5 175 ; chloroforme : 5 080 ; chlorure de méthylène : 4 965 ; chlorure de propyle : 5 000 ; chlorure de butyle : 4 880 ; bromure de propyle : 4 920 ; bromure de butyle : 4 920.

Nous voyons que dans les chlorométhanés le maximum est d'autant plus déplacé vers le rouge qu'il y a plus de chlore dans la molécule. D'ailleurs, si l'on porte en abscisses le nombre d'atomes de chlore du solvant, en ordonnées la longueur correspondante, on obtient trois points alignés et l'extrapolation assigne au chlorure de méthyle une longueur de 4870, c'est-à-dire une position de maximum voisine de celle du chlorure de butyle; d'autre part les deux bromures de propyle et de butyle ont également leurs maxima confondus, ceci amène à penser que le chlorure de propyle devrait donner également 4880 UÅ; or l'expérience donne 5000. Nous retrouvons donc là une anomalie qui nous avait déjà été signalée par l'examen des solubilités.

Passons maintenant à un examen plus précis des formes des courbes d'absorption.

§ 3. — COURBES SANS MAXIMUM

L'examen des figures donne à penser, et le calcul vérifie avec une assez bonne approximation, que lorsque la concentration en iode augmente, la courbe $\mu = f(\lambda)$ conserve sa nature. On a simplement une multiplication des ordonnées par un coefficient qui ne dépend que du solvant et de la concentration. Autrement dit, si nous appelons μ_0 la fonction de la longueur d'onde correspondant aux solutions diluées nous aurons pour une concentration « c » quelconque : $\mu = f(c) \times \mu_0$, $f(c)$ étant une fonction caractéristique du solvant. Le tableau suivant donne les valeurs de ladite fonction pour les dix solvants étudiés.

Alcools						Oxydes					
Ethylique		Propylique		Butylique		Ethylique		Propylique		Butylique	
C	K	C	K	C	K	C	K	C	K	C	K
12	1,05	10	1,27	10	1,16	22	1,12	20	1,5	13	1,3
23	1,09	22	1,53	19	1,3	43	1,22	45	1,9	40	1,7
53	1,16	50	1,98	30	1,4	84	1,35	70	2,1	60	1,9
72	1,2	68	2,2	57	1,55	160	?	120	2,3	77	2

Acétates							
Ethyle		Propyle		Butyle		Pyridine	
C	K	C	K	C	K	C	K
11	1,05	12	1,16	11	1,1	50	1,08
26,5	1,11	21	1,27	20	1,17	102	1,18
40	1,15	53	1,45	38	1,26	160	1,2
103	1,2	87	1,5	63,5	1,3	225	1,3

Si nous construisons ces courbes $K = f(c)$ nous constatons qu'elles ont des allures identiques; il est à remarquer d'ailleurs que dans chaque série la fonction correspondant au composé dérivé de l'alcool à trois atomes de carbone est celle qui croît le plus rapidement. On peut sur les courbes construites point par point déterminer le coefficient angulaire à l'origine. Si l'on compare ces coefficients angulaires avec les valeurs de K correspondant aux solutions saturées, on constate qu'en portant l'un de ces nombres en abscisses et l'autre en ordonnées, on obtient une série de points qui se placent très sensiblement sur une même courbe comme le montrent le tableau ci-contre et la figure 23 :

Coefficients									
angulaires.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
0,24	1,20	0,68	1,24	1,04	0,22	0,64	0,40		
Km.	.	.	1,2	2,2	1,55	2,3	2	1,2	1,5
									1,3

Ceci prouve simplement que la fonction $f(c)$ ne dépend que d'un seul paramètre caractéristique du solvant. En effet si l'on a $K = f(c, p)$ on a $\left(\frac{dK}{dc}\right)_0 = f'_c(op)$ et $Km = f(cmp)$ et l'on peut entre ces deux égalités éliminer p pour obtenir la fonction représentée par la courbe $Km = \varphi\left[\left(\frac{dK}{dc}\right)_0\right]$.

Quels renseignements peut nous donner, au point de vue de l'état de l'iode dans ses solutions l'existence de tels écarts à la loi de Beer? Le point essentiel est certainement l'existence d'une fonction $\mu = f(\lambda)$ de laquelle se déduisent toutes les autres pour un même solvant par simple multiplication.

Autrement dit, lorsque la concentration varie c'est seulement l'intensité du phénomène d'absorption qui se modifie mais non pas sa nature. Si l'on passe de là aux édifices moléculaires qui provoquent cette absorption, on est conduit à penser que c'est, pour eux, également, seulement l'intensité de leurs énergies de liaison qui est modifiée sous l'influence

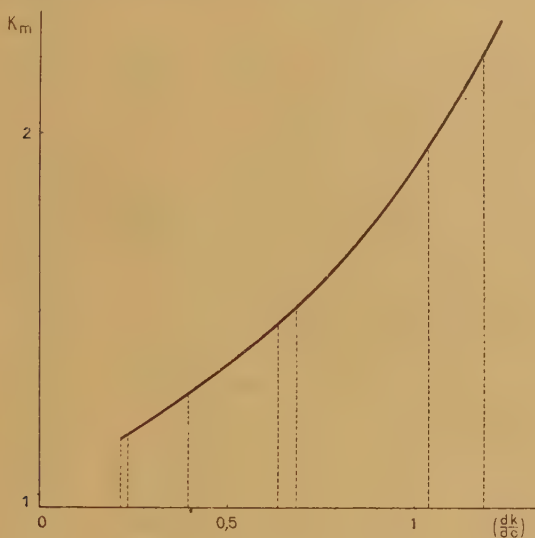


Fig. 23.

de la concentration et non point la nature de ces liaisons. Autrement dit, il semble plausible d'admettre que dans les solvants à solution brune l'iode présent est toujours totalement combiné, mais que les composés ainsi formés présentent un effet de pression capable de modifier l'énergie lumineuse absorbée. Il est en effet impossible d'admettre dans ces solutions la présence simultanée d'iode combiné et d'iode libre parce qu'une telle hypothèse nécessiterait que l'un des deux états de l'iode soit incolore dans la région étudiée : ce n'est pas certainement le cas de l'iode libre, non plus que

celui des combinaisons, puisque, par exemple dans le cas de la pyridine, on a pu constater pour l'avoir isolée, qu'elle était colorée.

§ 4. — COURBES A MAXIMA

A première vue ces réseaux de courbes ne semblent présenter aucune des propriétés qui caractérisent en général l'ensemble des courbes d'absorption d'un mélange de deux corps. Dans ce cas en effet on a l'habitude d'observer des courbes passant par un même point et qui sont fonction linéaires de celles correspondant réciproquement aux deux corps purs, la somme des coefficients étant égale à 1. Mais comme dans le cas qui nous occupe l'un au moins des composants pourrait être une combinaison iode-solvant, j'ai pensé que comme dans le cas des solutions brunes l'intensité du coefficient moléculaire d'absorption correspondant pouvait être une fonction de la concentration de l'association présente dans la solution. Pour qu'une telle hypothèse soit plausible, il faut que les courbes soient fonction linéaire de deux d'entre elles, mais il n'est plus nécessaire que la somme des coefficients soit égale à l'unité. Pour chacun des solvants de cette catégorie dont j'ai étudié le spectre d'absorption, j'ai en effet constaté que la courbe correspondant à une concentration quelconque était une combinaison linéaire des courbes correspondant aux solutions diluées et aux solutions saturées.

$$\mu = a.\mu_m + b.\mu_o.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de a et b pour les décompositions effectuées.

Benzène			Chlorure de méthylène			Chloroforme		
c	a	b	c	a	b	c	a	b
8,5	0,03	1,14	9	0,02	1,07	10	0,02	1,03
20	0,1	1,26	19	0,07	1,14	14,3	0,18	0,90
30	0,15	1,36	60	0,5	0,70	35	0,88	0,13
44	0,52	0,89	90	0,95	0,08			
60	0,85	0,25						

Chlorures						Bromures					
Propyle			Butyle			Propyle			Butyle		
c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b
17	0,09	1	25	0,03	1,03	100	0,1	0,95	45	0,36	0,71

La possibilité d'une telle décomposition suffit à prouver qu'il existe effectivement dans la solution deux formes différentes pour l'iode ; en effet si, lorsque la concentration varie, on avait simplement une déformation simultanée de toutes les molécules d'iode présentes, il n'y aurait aucune raison pour que les courbes d'absorption observées soient fonctions linéaires les unes des autres. Si l'on admet ainsi l'existence de deux formes pour l'iode l'une au moins de celles-ci est une combinaison de l'halogène avec le solvant, puisque les mesures cryoscopiques effectuées par un grand nombre de chercheurs ont montré que dans ces solvants l'iode ne pouvait posséder que l'atonicité 2.

Admettons donc qu'une solution d'iode, par exemple dans le benzène soit un mélange de trois constituants : benzène, benzène-iode, iode ; le problème de la détermination des pourcentages d'iode combinés aux différentes concentrations est largement indéterminé puisque nous ne connaissons pas les deux courbes d'absorptions fondamentales correspondant respectivement à une solution exempte d'iode libre et à une solution exempte d'iode combiné. Toutefois, l'examen des courbes d'absorption obtenues pour le benzène et pour les di- et trichlorométhane est susceptible de nous donner quelques renseignements. Lorsque partant des solutions diluées on fait croître la concentration, le coefficient a croît très len-

tement, autrement dit les courbes correspondant à des concentrations faibles se déduisent pratiquement par simple multiplication des ordonnées de la courbe correspondant aux solutions très diluées. Nous retrouvons là la même propriété que celle que présentent, dans toute l'étendue des concentrations, les solutions brunes. Un tel résultat conduit à penser que dans les solutions violettes ou rouges très diluées la totalité de l'iode présent est combiné au solvant. Cette combinaison présente, quant à l'intensité de son absorption, un effet de pression analogue à celui observé pour les autres solvants. Nous avons, grâce aux remarques précédentes, levé l'une des indéterminations du problème posé puisque la courbe d'absorption correspondant aux solutions diluées est très probablement la courbe fondamentale de l'iode combiné. Il ne subsiste comme inconnue que le pourcentage d'iode combiné à la saturation et la fonction $K = f(c)$ correspondant à l'effet de pression. D'ailleurs, si nous pouvions connaître cette fonction l'indétermination disparaîtrait complètement : appelons en effet m et n les pourcentages d'iode combiné à la saturation, nous avons :

$$\mu_m = mK^m \mu_c^o + n\mu^l$$

μ_c^o et μ^l correspondant respectivement à l'iode combinée en solution diluée et à l'iode libre. D'autre part pour une concentration quelconque donnant des pourcentages m' et n' nous avons :

$$\mu = a\mu_m + b\mu_c^o = \mu_c^o[aK^m m + b] + an\mu^l$$

et :

$$\mu = m'K^{m'} \mu_c^o + n'\mu^l$$

en identifiant les coefficients de μ_c^o et de μ^l nous obtenons les égalités :

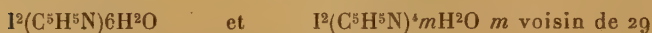
$$(1) \quad an = n' \quad \text{et} \quad (2) \quad K^{m'} m' = aK^m m + b$$

la première de ces égalités nous détermine n' en fonction de n et par suite m' puisque $m' + n' = 1$; d'autre part, m' doit satisfaire à l'égalité (2). Si nous connaissions donc $K^{m'}$ et K^n nous pourrions choisir m de façon que la valeur correspondante de m' satisfasse à (2). J'avais pensé obtenir tout au moins un ordre de grandeur en supposant que la fonction K était analogue à celle observée dans le cas des autres solvants. Cette façon de voir ne conduit à aucun résultat acceptable soit que la fonction K ne fasse plus partie de la même famille de courbes, soit que la concentration à considérer soit elle-même une fonction inconnue des concentrations de l'iode libre et de l'iode combiné. Il n'en reste pas moins que l'absorption de la lumière par l'iode dissous dans les corps donnant des solutions violettes ou rouges donne lieu à la superposition de deux phénomènes, l'un analogue, sinon identique, à celui que présentent les solutions d'iode dans les solvants à solutions brunes, l'autre étant, avec les idées actuellement en cours, considérée comme caractéristique de l'existence d'équilibres entre deux édifices absorbants et deux seulement. L'interprétation concrète des résultats obtenus est rendue impossible par l'existence du phénomène commun aux deux groupes de solutions, phénomène qui semble en rapport avec la nature et l'intensité des énergies mises en jeu dans les rapports de l'iode avec ses solvants. On aurait pu penser que de telles liaisons provenaient de l'existence de moments électriques étant donné que l'iode et la plupart de ses solvants en admettent. Cependant le benzène pour lequel on ne connaît aucun moment électrique mesurable est l'un des solvants sur lequel les écarts à la loi de Beer sont les plus grands. Il faut donc abandonner cette voie et hors de celle-ci les idées actuellement admises ne sont susceptibles de nous donner aucune indication sur la nature de ces liaisons. Il est possible que les études de moments magnétiques dont on se préoccupe beaucoup actuellement permettent d'ouvrir à la question une voie nouvelle.

RÉSUMÉ

1° La cristallisation des solutions pyridiques d'iode laisse se former des cristaux correspondant à la combinaison iode-pyridine de formule $I^2(C^5H^5N)^2$ cristallisée et isolable.

2° La précipitation par l'eau de ces mêmes solutions donne naissance à des composés ternaires iode-pyridine-eau. L'application de la méthode des restes a permis de mettre en évidence l'existence des deux combinaisons :



qu'il n'a pas été possible d'isoler jusqu'ici.

3° L'étude quantitative de l'absorption de la lumière visible par différentes solutions d'iode a nécessité la réalisation d'un dispositif permettant la mesure de l'absorption d'une couche très mince de solution.

4° A l'exception du tétrachlorure de carbone aucun des corps étudiés ne donnent des solutions d'iode obéissant à la loi de Beer. Indépendamment de leurs formes les courbes d'absorption des solvants à solutions brunes et des solvants à solutions violettes ou rouges se distinguent entre elles par la nature de leurs écarts à la loi de Beer.

5° Les courbes d'absorption des solvants à solutions brunes ne semblent compatibles qu'avec l'hypothèse de la combinaison de l'iode au solvant. Au contraire pour les autres solvants les effets d'absorption observées entraînent l'existence simultanée de deux formes de l'iode dans la solution, l'une d'elles disparaissant totalement lorsque la concentration en iode diminue beaucoup.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Composés organiques paramagnétiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 janvier 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

